

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-190960

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/10		9267-4F		
B 0 1 D 53/14	B			
B 3 2 B 27/18	G	8413-4F		
B 6 5 D 65/40		9028-3E		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-346138

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 影山 公志

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 高井 由佳

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 荒木 淳

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 酸素吸収能を有する包装材料

(57)【要約】

【目的】製造時における酸素吸収物質の能力の低下がない、優れた酸素吸収能を有する包装材料を提供することを目的とするものである。

【構成】プラスチックフィルム同士を積層する際に使用する接着剤に、酸素吸収物質を混合した接着剤を使用し、酸素吸収能を有する包装材料を得る。酸素吸収物質は、水をトリガーとして反応を開始するものであることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸素透過性でかつ非通気性の熱接着性樹脂からなるシール層、および酸素吸収物質を混合した接着剤層を備えたことを特徴とする、酸素吸収能を有する包装材料。

【請求項2】酸素吸収物質が、水をトリガーとして反応を開始するものであることを特徴とする、請求項1に記載の包装材料。

【請求項3】酸素吸収物質が、ポリフィリン環を有するキレート化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の包装材料。

【請求項4】酸素吸収物質が、有機化合物と反応促進剤とからなるものであることを特徴とする、請求項2に記載の包装材料。

【請求項5】有機化合物が、アスコルビン酸またはその誘導体、あるいは脂肪酸のいずれかからなり、反応促進剤が遷移金属化合物からなるものであることを特徴とする、請求項4に記載の包装材料。

【請求項6】有機化合物が、ポリカルボン酸またはサリチル酸キレートの遷移金属錯体のいずれかからなり、反応促進剤が、還元剤としてのアスコルビン酸であることを特徴とする、請求項4に記載の包装材料。

【請求項7】酸素吸収物質を混合した接着剤層のシール層と反対側に、酸素不透過性材料からなるバリアー層を設けたことを特徴とする、請求項1に記載の包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素吸収能を有する包装材料に関するもので、食品、特に水分活性の高い食品や液体の包装に好適な、酸素吸収能を有する包装材料を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、食品の包装において、包装体内部に存在する酸素、あるいは外部から透過、侵入してくる酸素により、食品が酸化劣化したり、あるいは微生物が増殖することを防止するため、包装体内部の酸素を除去する手段が講じられている。

【0003】一つは、包装時に酸素を残さずに密封包装するもので、真空包装などがある。また、外部から包装材料を透過、侵入する酸素を防止するため、酸素バリアー性に優れた材料を、包装材料中に存在させることが行われている。しかしながら、従来の真空包装による包装や酸素バリアー性プラスチックを使用した容器による包装では、外部からの酸素を完全に遮断することは困難であった。また、包装材料に金属箔や金属蒸着層を存在させることは、酸素をほぼ完全に遮断できるので好ましいが、不透明であることが場合により欠点である。

【0004】他方、包装体内に酸素吸収物質を小袋に包装した、いわゆる脱酸素剤を同封する技術がある。脱酸素剤の使用は、包装体内の酸素を完全に除去できるが、

小袋の投入自体が面倒であり、また、誤食などの問題があるばかりか、液体の包装には、酸素吸収物質の溶出という問題があるため、使用することができない。

【0005】これに対し、酸素吸収物質をプラスチックに混合し、これを包装材料の一部、特に内容物と接する面に使用して、包装体内部の酸素を除去するとともに、外部からの酸素をその層で吸収、遮断する技術が提案されている。

【0006】例えば、実公平4-39241号公報には、L-アスコルビン酸と第一鉄イオン化合物を混練した合成樹脂を、包装材料に使用する技術が開示されている。また、実開平4-35574号公報には、酸素吸収能を有する錯体含有合成樹脂フィルム層と紙層との積層体を用いた紙製容器が開示されている。また、特公昭63-2648号公報には、酸化第1鉄よりなる脱酸素剤を熱可塑性樹脂にブレンドしたものをシート状にした包装材料が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記技術によれば、小袋の投入や誤食といった問題は解決できるが、このような包装材料を食品と接する側に設けたのでは、酸素吸収物質が容器の表面にブリードアウトして、被包装物である食品等を汚染したり、異臭が食品等に移行するという問題は依然解決されない。

【0008】また、上記各公報に示される技術では、いずれも合成樹脂に酸素吸収物質を混合するので、混合時に、酸素吸収物質が変質してしまう恐れがある。すなわち、酸素吸収物質の混合は合成樹脂への混練であり、合成樹脂を溶融する必要があるが、このときの温度は150～300℃にもなるため、酸素吸収物質がこの熱により変質してしまうのである。従って、耐熱性のある酸素吸収物質を使用しなければならず使用可能な物質が限定されるばかりでなく、混練時の温度が高いので、酸素が存在する雰囲気中で製造したのでは酸素吸収物質が酸素を吸収してしまい、得られる包装材料の酸素吸収能は低いものになってしまうのである。また、樹脂に混合した場合は酸素吸収物質が容器の表面にブリードアウトして、被包装物である食品等を汚染したり、異臭が食品等に移行するおそれもある。

【0009】そこで本発明は、さまざまな酸素吸収物質を使用することができ、また、酸素吸収物質が加熱されることがなく、従って優れた酸素吸収能を有し、さらに、食品の汚染等もない、酸素吸収能を有する包装材料を提供することを目的とするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、酸素透過性でかつ非通気性の熱接着性樹脂からなるシール層、および酸素吸収物質を混合した接着剤層を備えたことを特徴とする、酸素吸収能を有する包装材料である。本発明において、酸素吸収物質は、水をトリガーとして

反応を開始するものであることが好ましい。また、酸素吸収物質を混合した接着剤層のシール層と反対側には、酸素不透過性材料からなるバリアー層を設けることが好ましい。

#### 【0011】

【作用】上述した本発明の包装材料は、シール層や他の基材フィルムを積層接着するための接着剤に酸素吸収物質を混合したので、酸素吸収物質が加熱されることがなく、性能の劣化がない。接着剤に混合された酸素吸収物質は、包装材料が袋等の容器に形成された際、容器内部の酸素を吸収するとともに、容器外部から透過、侵入してくる酸素があれば、それを吸収する。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明は、酸素透過性でかつ非通気性の熱接着性樹脂からなるシール層、および酸素吸収物質を混合した接着剤層を備えたことを特徴とする、酸素吸収能を有する包装材料である。

【0014】本発明のシール層としては、従来包装材料のシール層として使用される種々の材料のうち、酸素透過性でかつ非通気性の熱接着性樹脂が使用できる。具体的には、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ヒートシール性ポリエステル等が使用できる。なお、本発明の包装材料は、食品等を密封包装し、内容物の酸化劣化等を防止するためのものであり、紙単体あるいは穴あきフィルムのような、いわゆる通気性のある包装材料を意図していないものであり、上記「非通気性」なる語は、酸素や他の気体を全く透過させないという意味ではなく、紙の如き通気性を有しない、という意味である。

【0015】本発明は、上記シール層に、後述する酸素吸収物質を混合した接着剤等を用いて他の基材フィルムを積層する。この他の基材フィルムとしては、従来包装材料として使用される種々の材料を積層して使用する。具体的には、プラスチックフィルム、金属箔、紙、不織布等が使用できる。また、金属や無機物質を真空蒸着などの方法によりプラスチックフィルム上に形成したものも、同様に使用できる。

【0016】本発明の包装材料には、酸素吸収物質を混合した接着剤の層が存在する。この接着剤層は、前記シール層と基材フィルムを積層するための接着剤として使用することができる。使用できる接着剤は周知の任意のものであるが、例えば酸素吸収物質が水溶性のものである場合は、水性溶媒による希釈が可能な接着剤を使用することが好ましい。具体的には、周知のドライラミネート用接着剤（例えばポリエステル系、ポリウレタン系、ポリイミン系、ポリエステルポリウレタン系の1液または2液の接着剤）や、アンカーコート剤（例えばウレタン系、ポリウレタン系、ポリイミン系、ポリエステルポリウレタン系の1液または2液のアンカーコート剤）が

使用できる。

【0017】この接着剤には、酸素吸収物質を混合する。酸素吸収物質としては、鉄系あるいは酵素系酸素吸収物質も使用できるが、水をトリガー（触媒）として反応を開始するものが好適である。通常、本発明の包装材料は食品等の水分を含有するものを包装するものであり、水分は包装材料を透過して接着剤層に到達し得るが、上述のように水をトリガー（触媒）として反応を開始するものは、僅かの水分が存在すればよく、その程度の水分は十分に得られるためである。

【0018】使用する酸素吸収物質の好ましい例としては、

①ポリフィリン環を有するキレート化合物

②酸素吸収物質が、有機化合物と反応促進剤とからなる酸素吸収物質

が上げられる。また、上記②の酸素吸収物質としては、

②-1：有機化合物が、アスコルビン酸またはその誘導体、あるいは脂肪酸のいずれかからなり、反応促進剤が遷移金属化合物からなるもの

②-2：有機化合物が、ポリカルボン酸またはサリチル酸キレートの遷移金属錯体のいずれかからなり、反応促進剤が、還元剤としてのアスコルビン酸であるものがあげられる。これらはいずれも水分をトリガーとして反応を開始するものである。

【0019】上記接着剤への酸素吸収物質の混合方法は、酸素吸収物質が十分に分散されるものであれば、任意の方法を採用することができる。具体的には、樹脂の粉末や他の担持体に溶液化した酸素吸収物質を吸着させたり、酸素吸収物質を、酸素および水分の透過が可能な材料を用いてマイクロカプセル化して、接着剤またはその溶液に混練するか、あるいは分散させる方法が例示できる。なお、接着剤が2液のものである場合は、主剤または硬化剤のいずれか一方または両方に、酸素吸収物質を混合してから、主剤と硬化剤を混合する方法も可能であるが、主剤と硬化剤を混合した後、酸素吸収物質を混合する方法が好ましい。この方が、接着剤の接着能を損なわないで済むからである。

【0020】酸素吸収物質の接着剤への混合量は、目的とする酸素吸収能により異なるが、接着剤100重量部（乾燥時）に対して酸素吸収物質3〜30重量部とすることが好ましい。これより少ないと、酸素吸収能が著しく低く、他方、これより多いと接着剤の接着能に支障が生じるためである。

【0021】本発明において、金属箔など、酸素を完全に遮断できる材料をバリアー層として設けることが好ましい。バリアー層は、上記接着剤層の外側（内容物に遠い側）に使用することが必要であるすなわち、外部からの酸素の透過を防止する等の目的で使用することができる。逆に、接着剤層の内側（内容物に近い側）には、接着剤層が内容物側の酸素を吸収することを妨げるので、

使用できない。

【0022】本発明において、複数の基材フィルムを積層してもよい。この場合、酸素吸収物質を混合した接着剤はシール層と基材フィルム、あるいは基材同士の（接着による）積層の全てに使用してもよいが、いずれか一つのみに使用すれば、十分目的を達成できる。もっとも、前述のように酸素吸収物質を混合した接着剤の層が内容物に対して酸素透過可能な位置にあることが条件となる。

【0023】具体的な本発明の包装材料の構成例を以下に示す。

PET/AI/CPP

PET/AI/PE

PET/AI/ヒートシール性ポリエステル

PET/AI/AN

KOP/PE

KPET/PE

KONy/PE

PET/EVOH/PE

PET/PVDC/PE

ここで、PET：ポリエチレンテレフタレート、AI：アルミニウム箔、CPP：未延伸（押し出し）ポリプロピレン、PE：ポリエチレン、AN：ポリアクリロニトリル、KOP：ポリ塩化ビニリデンコート延伸ポリプロピレン、KPET：ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレート、KONy：ポリ塩化ビニリデンコートポリアミド、EVOH：エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、PVDC：ポリ塩化ビニリデンを示し、斜線（/）は、接着剤層を示す。そして、この接着剤層の少なくとも一つには、酸素吸収物質を混合するが、好ましくは内容物に近い側（上記構成例の右側）の接着剤層に、酸素吸収物質を混合する。

【0024】上述の本発明の包装材料は、袋状などの、密封可能な形態の容器に形成されて使用される。また、必要であれば、さらに板紙などを積層し、組み立てて、いわゆる液体紙容器の形状に形成し、内容物として液体を収納可能としてもよい。水をトリガーとする酸素吸収物質を使用した場合の本発明の包装材料は、液体、あるいは水分活性値が0.8以上の食品等を包装するのに特に好適である。トリガーとしての水をこれらの食品等から得られるようにするためである。

【0025】＜実施例1＞ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 $\mu$ m）、アルミニウム箔（厚さ9 $\mu$ m）、ポリエチレンフィルム（厚さ30 $\mu$ m）を、いずれも下記の酸素吸収物質を混合した接着剤にて貼り合わせ、本発明の包装材料を得た。

・接着剤：2液型ポリエステル系接着剤（商品名：タケラックA-515/A-50、武田薬品工業株式会社製）

主剤：硬化剤＝10：1部

希釈溶媒：酢酸エチル（固形分比30重量%）

・酸素吸収物質：水80重量部、エタノール20重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム50重量部、硫酸第1鉄30重量部を混合した溶液を、ポリエステル系樹脂粉末にスプレー吸着させたもの（ポリエステル系樹脂100重量部に対する吸着量100重量部）

上記酸素吸収物質を、上記接着剤に、接着剤の固形分100重量部に対して100重量部混合し、酸素吸収物質混合接着剤とした。接着剤の塗布は、120線/inchのグラビア版（版深80 $\mu$ m）にて行った（塗布量：約3.0g/m<sup>2</sup>（乾燥時））。

【0026】この包装材料の酸素吸収能は、約20ml/m<sup>2</sup>であった。なお、接着剤に混合する前（スプレー吸着させる前の、薬剤の状態）の酸素吸収物質の酸素吸収能は、約15ml/mlであり、この結果から、包装材料にした場合の酸素吸収能の低下は、約11%であった。

【0027】また、得られた包装材料を、ポリエチレン側を内面として、大きさ約30×20cmの4方シール袋に形成し、食パン（水分活性値＝0.83）1枚を収納し、残存空気が20ml以下となるように密封して、25℃、60%RHの条件で保存したところ、1週間後の内部の酸素濃度は1%以下となった。また、黴の発生、食味の低下、その他の異常は認められなかった。なお、経時的に測定した包装体内の酸素濃度を表1に示す。

【0028】

【表1】

経過日数	3	7	14	30
酸素濃度	5.0	1.0	< 0.1	< 0.1

【0029】同様に、食パンに代えてカステラ（水分活性値＝0.88）40gを収納、密封して同様の評価を行ったところ、1週間後の内部の酸素濃度は1%以下となった。また、黴の発生、食味の低下は認められなかった。

【0030】＜実施例2＞ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 $\mu$ m）、アルミニウム箔（厚さ9 $\mu$ m）、ヒートシール性ポリエステルフィルム（商品名：XA-0465、ユニチカ株式会社製、厚さ30 $\mu$ m）を、いずれも実験1と同じ酸素吸収物質混合接着剤にて貼り合わせ、本発明の包装材料を得た。得られた包装材料を用い、実験1と同様の評価を行ったところ、実験1とほぼ同様の結果を得た。

【0031】＜比較例1＞実施例1と同じ酸素吸収物質を、ポリエチレン樹脂に0.5%練り込んで、酸素吸収フィルムを作成した。このフィルムを用い、実施例1と

同様の構成の包装材料を作成した（ただし、接着剤には酸素吸収物質は混合しなかった）。この包装材料を用い、実施例1と同様の評価を行ったところ、酸素濃度は表2のようになった。

【0032】

【表2】

経過日数	3	7	14	30
酸素濃度	4.8	0.5	< 0.1	< 0.1

【0033】しかし、この包装体内には異臭が認められた。異臭の原因は、酸素吸収物質が包装材料の表面から

包装体内に放出されたためと考えられ、さらには酸素吸収物質が樹脂への混練時に熱分解したためと考えられる。

【0034】

【発明の効果】以上述べた本発明の包装材料は、製造時に熱が加わらないので酸素吸収物質の酸素吸収能が低下しておらず、従来の酸素吸収シートに比べて優れた酸素吸収能を有する包装材料である。従って、従来よりも少ない酸素吸収物質の使用で、十分な酸素吸収能を示す包装材料が得られる。また、酸素吸収物質を基材フィルムの接着剤に混合したので、酸素吸収物質が内容物に接触することがなく、従って、酸素吸収物質の移行といった問題がなく、安全であり、液体の包装にも使用することができる。